

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-356506  
 (43)Date of publication of application : 26.12.2001

(51)Int.CI. G03G 5/05  
 G03G 5/00  
 G03G 5/06

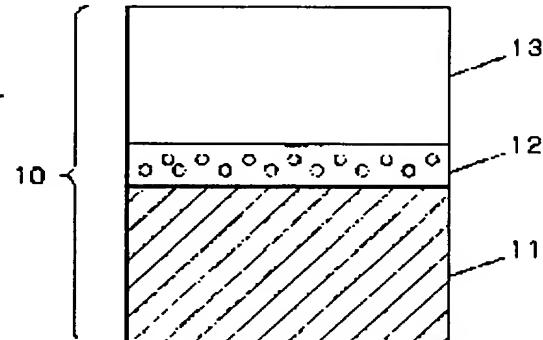
(21)Application number : 2000-177940 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
 (22)Date of filing : 14.06.2000 (72)Inventor : NIIGAE RYUICHI

## (54) LAMINATED ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated electrophotographic photoreceptor having excellent characteristics by obtaining an additive suitable for a specified charge generating material and charge transfer material so as to prevent the increase of peroxides and to stabilize characteristics because when tetrahydrofuran(THF) is used for the coating material for the charge transfer layer, good characteristics are not obtained because of production of peroxides.

SOLUTION: The laminated electrophotographic photoreceptor 10 is obtained by depositing a charge generating layer 12 consisting of an oxotitanium phthalocyanine vapor deposition film on a conductive supporting body 11 and further depositing, thereon, a charge transfer layer 13 consisting of a charge transfer material, specified additives (antioxidant and UV absorbent) and a binder resin by using a coating material containing tetrahydrofuran as the main solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-356506

(P2001-356506A)

(43)公開日 平成13年12月26日 (2001.12.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 G 5/05	1 0 4	G 0 3 G 5/05	1 0 4 B 2 H 0 6 8
	1 0 2		1 0 2
5/00	1 0 1	5/00	1 0 1
5/06	3 7 1	5/06	3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-177940(P2000-177940)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(22)出願日 平成12年6月14日 (2000.6.14)

(72)発明者 新ヶ江 龍一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

F ターム(参考) 2H068 AA16 AA19 AA28 AA34 AA35

BA02 BA12 BA39 BA60 EA14

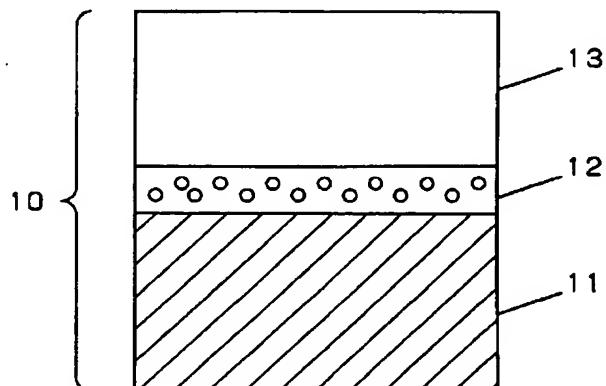
EA22

(54)【発明の名称】 積層型電子写真用感光体

(57)【要約】

【課題】 電荷輸送層用塗料にテトラヒドロフラン (THF) を用いたとき過酸化物の発生により、良好な特性が得られない。従って、過酸化物増加の防止、特性の安定化のために、特定の電荷発生物質および電荷輸送物質に適した添加剤を見出し、優れた特性を有する積層型電子写真用感光体を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、導電性支持体11上に、オキソチタニウムフタロシアン蒸着膜からなる電荷発生層12と、その上に電荷輸送物質、特定の添加剤（酸化防止、紫外線吸収剤）、バインダ樹脂からなる電荷輸送層13を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成することにより積層型電子写真用感光体10を提供する。



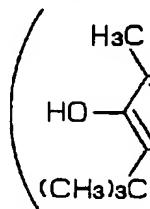
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体において、

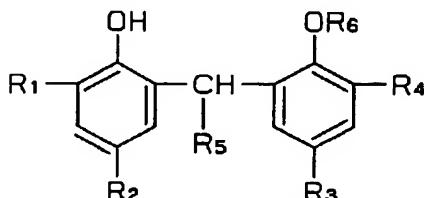
前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100℃以上の添加剤からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成したものであることを特徴とする積層型電子写真用感光体。

【請求項2】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体に



【請求項4】 前記フェノール系化合物が化学式(化2)で示す化合物であることを特徴とする請求項2に記載の積層型電子写真用感光体。

【化2】



(ただし、式中R1～R5は水素あるいはアルキル基、R6は水素あるいはアクリロイル基を示す)。

【請求項5】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体において、前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100℃以上の添加剤としてベンゾトリアゾール系化合物からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成したものであることを特徴とする積層型電子写真用感光体。

【請求項6】 前記ベンゾトリアゾール系化合物が化学式(化3)で示す化合物であることを特徴とする請求項5に記載の積層型電子写真用感光体。

【化3】

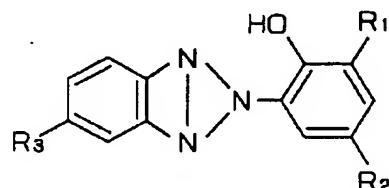
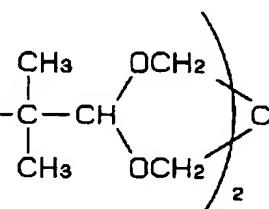
2

において、

前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100℃以上の添加剤としてフェノール系化合物からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成したものであることを特徴とする積層型電子写真用感光体。

【請求項3】 前記フェノール系化合物が化学式(化1)で示す化合物であることを特徴とする請求項2に記載の積層型電子写真用感光体。

【化1】

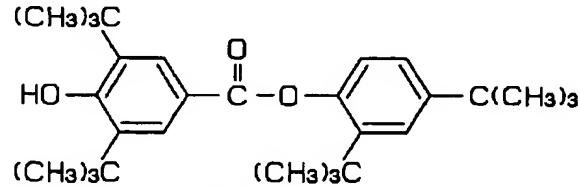


(ただし、式中R1は水素あるいはアルキル基、R2はアルキル基、R3は水素あるいは塩素を示す)。

【請求項7】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体において、前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100℃以上の添加剤としてベンゾエート系化合物からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成したものであることを特徴とする積層型電子写真用感光体。

【請求項8】 前記ベンゾエート系化合物が化学式(化4)で示す化合物であることを特徴とする請求項7に記載の積層型電子写真用感光体。

【化4】



【請求項9】 前記電荷輸送物質の大気下紫外線光電子分光装置により測定した仕事関数が5.5eV以下であ

ることを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれかに記載の積層型電子写真用感光体。

【請求項10】前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニン蒸着膜であることを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれかに記載の積層型電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真装置において使用される積層型電子写真用感光体にかかり、詳しくはオキソチタニウムフタロシアニンを電荷発生層として用い、電荷輸送層に特定の電荷輸送物質、添加剤を用い、さらに、その電荷輸送層用塗料にテトラヒドロフランを用いる積層型電子写真用感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真装置はその高速性、低騒音性、高画質であること、普通紙への記録が可能であることなどの利点が注目され、複写機はもちろん、プリンタやファクシミリなどにおいても急速に普及しつつある。さらに、最近の傾向として、プリンタやファクシミリの分野では、オフィスユースからパーソナルユースへとその使用の形態が移行してきており、より小型化、低コスト化、メンテナンスフリー化が求められている。また、一方では、ドキュメントのカラー化など画像処理技術の向上にともなって、より高解像度、高品質の画像形成技術が求められている。

【0003】その電子写真装置に用いられる感光体としては、安価で無公害であるなどの長所を有する有機光導電物質からなる有機系の感光体の開発が活発になされ、多くの装置に搭載されるようになってきた。これら実用化された感光体のほとんどが、導電性支持体上に電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を順次形成した積層型感光体である。このように機能分離することにより電子写真装置に要求される感度、耐久性などの特性を満足するに至った。その中で、半導体レーザの発振波長領域つまりは近赤外波長領域に吸收を有する感光体の開発が活発に行われ、近年、オキソチタニウムフタロシアニンを電荷発生物質とした積層型電子写真用感光体が数多く開発されている。

【0004】そのオキソチタニウムフタロシアニンを電荷発生物質として電荷発生層を形成する方法には塗工法と蒸着法がある。塗工法には、浸漬塗工法、スプレー塗工法などの手法があり、浸漬塗工法は、少なくとも特定結晶型のオキソチタニウムフタロシアニン、バインダ樹脂と溶剤からなる分散塗料中に導電性支持体を浸漬し、引き上げることにより導電性支持体上に電荷発生層を形成する方法である。蒸着法は、加熱気化させたオキソチタニウムフタロシアニンを導電性支持体上に堆積させる方法で、この堆積した膜を有機溶剤溶液中あるいはその蒸気にさらすことにより結晶変換し所定の電荷発生層と

するものである。この蒸着法は、分子レベルでの均質な膜形成が可能であり、高解像度、高品質の電子写真装置に適した製造方法といえる。

【0005】さらに、電荷輸送物質としては、主にトリフェニルアミン骨格を持つスチルベン系化合物、ヒドロゾン系化合物、ベンジジン系化合物が用いられている。また、近年、大気汚染、水質汚染等の環境問題が大きく取り上げられており、電荷輸送層形成の溶剤として、ジクロロメタン、クロロホルムなどの塩素系溶剤から、テトラヒドロフランなど環状エーテルや、トルエンなど芳香族系炭化水素等の非塩素系溶剤を用いる傾向にある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そのような中で、電荷輸送層の塗料溶剤に非塩素系溶剤を用いた検討がなされているがいろいろな課題を有する。例えば、テトラヒドロフランを用いた場合、テトラヒドロフラン中に発生する過酸化物が電子写真特性に悪影響を及ぼし、その解決方法として、特開平4-191745号公報に記載されているように酸化防止剤を添加する方法等が示されている。しかしながら、電荷発生層の形態、電荷輸送物質の種類により、すべての酸化防止剤を用いることはできない。また、長期に過酸化物の発生を抑え、安定な塗料を得ることができる酸化防止剤が求められている。

【0007】したがって、これらの課題を解決し、オキソチタニウムフタロシアニン蒸着膜、その電荷輸送物質に最適な酸化防止剤を見出し、テトラヒドロフラン系塗料を用い優れた特性を有する積層型電子写真用感光体が強く望まれている。

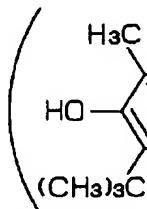
【0008】

【課題を解決するための手段】そこでこの課題を解決するために、本発明の請求項1にかかる積層型電子写真用感光体は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体であって、前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100°C以上の添加剤からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成することをもって積層型電子写真用感光体としたものである。

【0009】また、本発明の請求項2にかかる積層型電子写真用感光体は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体であって、前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100°C以上の添加剤としてフェノール系化合物からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成することをもって積層型電子写真用感光

体としたものである。

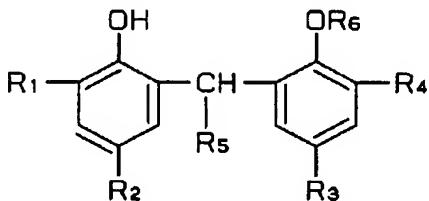
【0010】また、本発明の請求項3にかかる積層型電子写真用感光体は、請求項2のフェノール系化合物として化学式(化5)の化合物を用いて積層型電子写真用感



【0012】また、本発明の請求項4にかかる積層型電子写真用感光体は、請求項2のフェノール系化合物として化学式(化6)の化合物を用いて積層型電子写真用感光体としたものである。

【0013】

【化6】



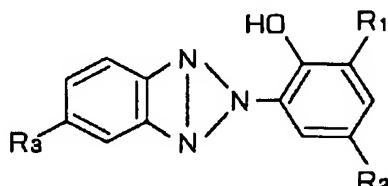
【0014】(ただし、式中R1～R5は水素あるいはアルキル基、R6は水素あるいはアクリロイル基を示す)。

【0015】また、本発明の請求項5にかかる積層型電子写真用感光体は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体であって、前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100℃以上の添加剤としてベンゾエート系化合物からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成することをもって積層型電子写真用感光体としたものである。

【0016】また、本発明の請求項6にかかる積層型電子写真用感光体は、請求項6のベンゾトリアゾール系化合物として化学式(化7)の化合物を用いて積層型電子写真用感光体としたものである。

【0017】

【化7】

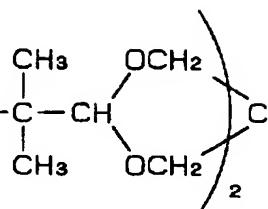


【0018】(ただし、式中R1は水素あるいはアルキル

光体としたものである。

【0011】

【化5】



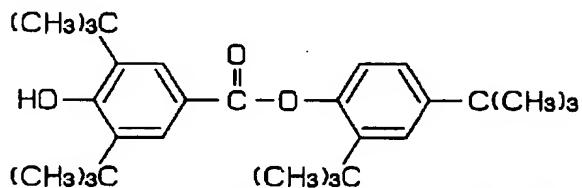
基、R2はアルキル基、R3は水素あるいは塩素を示す)。

【0019】また、本発明の請求項7にかかる積層型電子写真用感光体は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体であって、前記電荷発生層がオキソチタニウムフタロシアニンからなり、さらに、前記電荷発生層上に、少なくとも電荷輸送物質、バインダ樹脂、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0eV以上かつ融点100℃以上の添加剤としてベンゾエート系化合物からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成することをもって積層型電子写真用感光体としたものである。

【0020】また、本発明の請求項8にかかる積層型電子写真用感光体は、請求項7のベンゾエート系化合物として化学式(化8)の化合物を用いて積層型電子写真用感光体としたものである。

【0021】

【化8】



【0022】また、本発明の請求項9にかかる積層型電子写真用感光体は、請求項1から請求項8までのいずれかの電荷輸送物質として、大気下紫外線光電子分光装置により測定仕事関数が5.5eV以下であるものを用いて積層型電子写真用感光体としたものである。

【0023】また、本発明の請求項10にかかる積層型電子写真用感光体は、請求項1から請求項9までのいずれかの電荷発生層として、オキソチタニウムフタロシアニン蒸着膜を用いて積層型電子写真用感光体としたものである。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明にかかる実施の形態を図面に基づいて説明する。

【0025】図1は本発明の形態にかかる積層型電子写

真用感光体の構成を模式的に示した断面図であり、図1において、積層型電子写真用感光体10は、導電性支持体11上に電荷発生層12と電荷輸送層13を積層して形成されている。

【0026】導電性支持体11は、従来から知られている導電性を有するものであればよく、例えば、アルミニウムなどの金属材料からなる管(円筒状)、板、シート状支持体、プラスティックや紙などからなる管、板、シート状支持体上に金属材料を蒸着あるいは導電性塗料により導電性を付与したもの、導電性プラスティックを成形してなる管、板、シート状支持体などが用いられる。特に、アルミニウム合金に切削等の加工を施した管やポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムを蒸着したシートなどがよく用いられる。特に、導電性支持体11に、アルミニウム管を用いる場合には、電荷発生層12を形成する前に、界面活性剤、有機溶剤を用いた洗浄や真空中グロー放電処理による支持体表面の浄化が必要である。アルミニウム管の洗浄の不備は、付着している金属切削粉による電気的障害から起こる画像欠陥や接着性の低下を引き起こす。

【0027】次に、導電性支持体11上に形成される電荷発生層12は、蒸着法について詳細に述べるが、電荷発生物質としてオキソチタニウムフタロシアニンを用い、 $6 \times 10 - 3 \text{ Pa}$ 以下の圧力下、抵抗加熱による蒸着法にて $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲の薄膜として形成される。

【0028】電荷発生物質であるオキソチタニウムフタロシアニンとしては、公知の合成法にて得られた粗顔料をキノリン中に環流洗浄して高結晶性顔料とし、それを昇華精製したものを用いる。図2は、本発明に用いた昇華精製装置で、主に、電気炉21、ガラス試験管22及び真空ポンプ29から構成される。ガラス試験管22の内部には、オキソチタニウムフタロシアニン20を入れた石英ポート23及びガラス採取管24をセットし、石英ポート23が電気炉21の中心になるよう配置する。ガラス試験管22と真空ポンプ29の間は、ゴム栓25、三方コック26、耐圧ゴム管27、トラップ28で配管する。ガラス試験管中を減圧し、電気炉を加熱することにより石英ポート中のオキソチタニウムフタロシアニンが昇華し、低温部のガラス採取管に結晶が付着する。この付着した結晶の紫色光沢部分を採取し蒸着用いる。純度の低いオキソチタニウムフタロシアニン顔料を用いて蒸着すると、その不純物の影響、あるいは不純物による抵抗加熱中の熱分解物の影響により、残留電位の上昇など感光体の特性の劣化を引き起こす。それに対して純度が高いオキソチタニウムフタロシアニンを用いると蒸着中の熱劣化も少なく特性の良好な感光体が得られる。

【0029】オキソチタニウムフタロシアニンを蒸着するための蒸着装置は、導電性支持体11の全体に均一に

成膜できるものであればよく、導電性支持体11がアルミニウム管であれば、図3に示すような装置が用いられる。図3は、蒸着装置のチャンバー31の内部を示した概略図で、装着したアルミニウム管32がチャンバー内を自公転し、蒸着源33の上部にて成膜される。排気口34には、油拡散ポンプなどを装着し、 $6 \times 10 - 3 \text{ Pa}$ 以下の圧力を達成する。蒸着源33は、融点がオキソチタニウムフタロシアニンの昇華点(約500°C)以上の金属であればよく、タンゲステン、モリブデン、タンタル、ニオブあるいはそれらの合金など高融点金属がよく用いられる。さらに、直流電源により電流を与えることにより蒸着源33を加熱し、蒸着源33に充填したオキソチタニウムフタロシアニン30を昇華させ、導電性支持体であるアルミニウム管32上に堆積させ所定の膜厚を得るものである。膜厚が所定膜厚以下であれば、感光体として必要な感度が得られず、所定膜厚以上であれば、感光体として必要な導電性が得られない。

【0030】このようにして形成されたオキソチタニウムフタロシアニン蒸着膜は非晶質状態であり、有機溶剤の蒸気にさらす、あるいは有機溶剤中に浸漬するなど、有機溶剤と接触させることにより結晶化することができる。実際には、このように結晶変換された電荷発生層上に、電荷輸送物質、パインダ樹脂、有機溶剤からなる電荷輸送層用塗料を用いて、浸漬塗工法などの公知の塗工手段にて電荷輸送層13が形成され、最終的な結晶型が決定する。

【0031】次に、本発明の電荷輸送層中電荷輸送物質としては、オキソチタニウムフタロシアニンの電荷発生層に適した、オキサゾール、ピラゾリン系など複素環化合物、ヒドラン系化合物、スチルベン系化合物、テトラフェニルブタジエン系化合物を用いることができる。また、移動度が高い電荷輸送物質としては、トリフェニルアミン骨格を持つものが好ましい。つまり、オキソチタニウムフタロシアニンとの適合性、高感度を得るためにには、大気下紫外線光電子分光装置において測定された仕事関数が5.5eV以下の電荷輸送物質を用いることが好ましい。

【0032】しかしながら、これらの電荷輸送物質は仕事関数が5.5eV以下で小さい、つまりイオン化ポテンシャルが小さいため酸化劣化を起こしやすい。さらに、電荷発生層を形成するための塗料として用いられるテトラヒドロフランは、放置により過酸化物が発生することが知られている。そこで、電荷輸送層、それを形成するための塗料中に、酸化防止剤や紫外線吸収剤などの安定剤が必要となる。

【0033】一般的には、フェノール系化合物、アミン系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物などの酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物などの紫外線吸収剤を用いることが考えられるが、本発明の電荷輸送物質、テトラヒドロフラン系塗料、オ

キソチタニウムフタロシアニン電荷発生層の組合せにおいては、フェノール系化合物やベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系化合物が適している。たとえば、アミン系化合物はそのイオン化ポテンシャルが4.0 eVより小さく、酸化劣化防止の効果は大きいものの、エネルギー的なトラップとして作用し電子写真特性に悪影響を及ぼす。また、一般に用いられる2,6-シ'-tert-フ'チルフェノールや2,6-シ'-tert-フ'チル-4-メチルフェノールなど低分子のかつ融点100°C以上のフェノール系化合物あるいはベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系化合物を電荷輸送層中に加えることにより、少量で、特性の安定化とテトラヒドロフラン中過酸化物の増加防止を効果的に実現することができる。具体的には、電荷輸送物質に対して、重量比で0.1%以上10%以下の添加量、好ましくは、1%~3%程度が良い。前述したように、アミン系化合物など仕事関数4.0 eVより小さい化合物は、電荷輸送層中で電

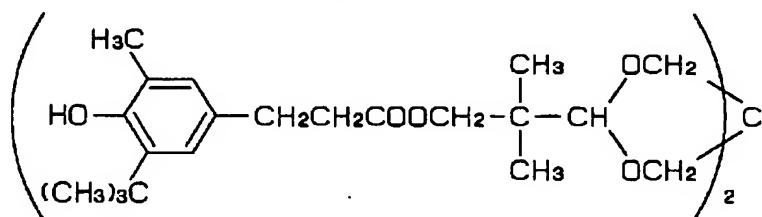
荷輸送物質のエネルギーギャップが大きく、トラップとして作用し特性に悪影響を及ぼすと考えられる。また、融点100°C以下の化合物は、感光体製造時の一般的な乾燥温度100°Cにて溶融する、さらには、塗料中でもテトラヒドロフラン等の溶剤と共に多少揮発するため長期の安定性が得られないと考えられる。

【0034】したがって、大気下紫外線光電子分光装置にて測定した仕事関数が4.0 eV以上かつ融点100°C以上のフェノール系化合物あるいはベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系化合物を電荷輸送層中に加えることにより、少量で、特性の安定化とテトラヒドロフラン中過酸化物の増加防止を効果的に実現することができる。具体的には、電荷輸送物質に対して、重量比で0.1%以上10%以下の添加量、好ましくは、1%~3%程度が良い。前述したように、アミン系化合物など仕事関数4.0 eVより小さい化合物は、電荷輸送層中で電

学式(化9)、(化10)、(化11)、(化12)等の化合物が上げられ、ベンゾトリアゾール系化合物としては化学式(化13)、(化14)、(化15)、(化16)等の化合物が上げられ、ベンゾエート系化合物としては化学式(化17)等の化合物が上げられる。また、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系化合物は紫外線吸収剤であり、テトラヒドロフラン中過酸化物の増加防止に対して大きな効果を持たないが、添加することにより感光体の繰り返し特性が安定化する。したがって、フェノール系化合物との混合がより効果的である。

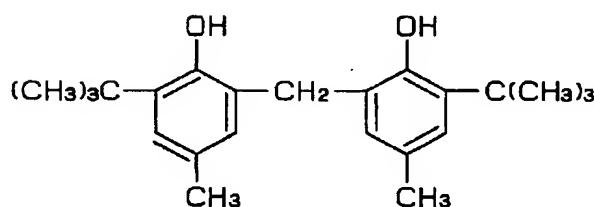
【0036】

【化9】



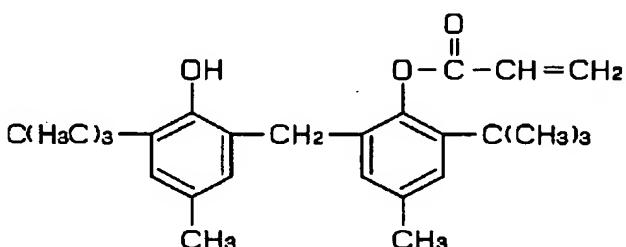
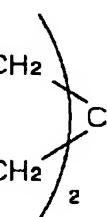
【0037】

【化10】



【0038】

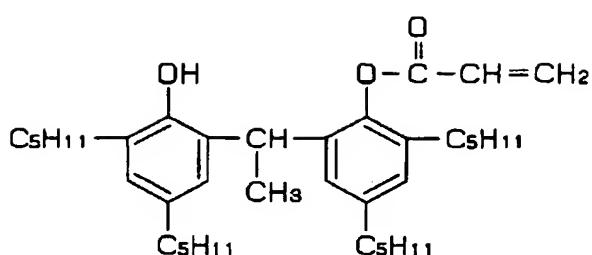
【化11】



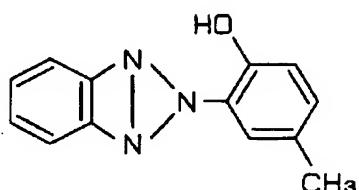
【0039】

【化12】

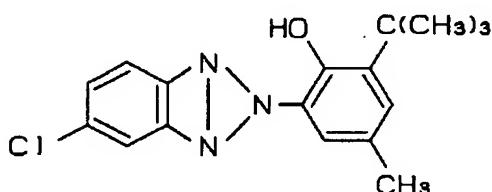
11



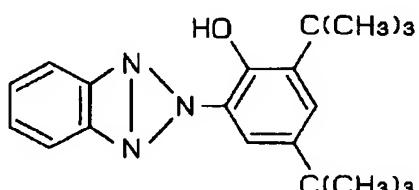
【0040】  
【化13】



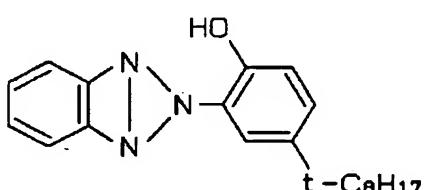
【0041】  
【化14】



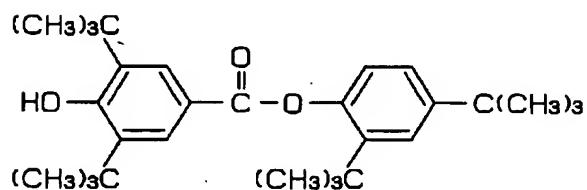
【0042】  
【化15】



【0043】  
【化16】



【0044】  
【化17】



【0045】また、バインダ樹脂としては、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレー

12

ト、ポリメチルメタクリレートなどの樹脂を用いることができるが、電荷輸送物質との相溶性、膜強度、塗料化溶剤への溶解性、塗料としての安定性の点からポリカーボネートが好ましい。これらのバインダ樹脂と前記電荷輸送物質の構成比は、重量比でバインダ樹脂1に対して0.25から3の範囲で用いられる。

【0046】これら電荷輸送物質、添加剤、バインダ樹脂は、前述したようにテトラヒドロフランを主溶剤とする電荷輸送層用塗料として電荷輸送層を形成する。この電荷輸送層用塗料は、テトラヒドロフランを主溶剤として、トルエンやキシレンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤を混合することができ、電荷輸送物質、添加剤、バインダ樹脂を混合し、不揮発分の濃度を10から40重量%の範囲に調整して用いる。テトラヒドロフランは、過酸化物を除去するために、蒸留や、アルミナ等によるカラムクロマトグラフィー精製をすることが好ましい。

【0047】一般的には、このようにして調整された電荷輸送層用塗料を用い、図4に示すような浸漬塗工装置41にて電荷輸送層13を形成する。具体的には、電荷発生層が形成された導電性支持体であるアルミニウム管43を、把持装置を備えた可動部44に装着し、電荷輸送層用塗料40の入ったにポット42に浸漬した後、所定の速度で引き上げることにより電荷輸送層が形成される。ポット42には循環ポンプ45およびフィルターユニット46が配管されている。浸漬塗工後、熱風乾燥機などにより有機系溶剤分を揮発させ、乾燥後膜厚として5から40μm程度の範囲の電荷輸送層が形成される。

【0048】

【実施例】以下、本発明の形態における具体的な実施例および比較例を説明する。

【0049】(実施例1)

オキソチタニウムフタロシアニンの顔料の合成

冷却管、滴下ロート、攪拌装置、温度計および窒素導入管を装着した4口フラスコ中、1-クロロナフタレン(770mL)に1,3-ジイミノイソインドリン(113g)を懸濁させ、攪拌下にチタン酸テトラ-n-ブチル(75g)を加え、窒素雰囲気中、195~205°Cにて4時間加熱する。130°Cにまで放冷後濾別し、ブナーロート上で100°Cの1-クロロナフタレン(100mL)で洗浄する。さらにエタノール(100mL)で洗浄後、ジメチルホルムアミド、エタノールで熱懸濁洗浄を繰り返し、50°Cにて24時間、真空乾燥し、89gの顔料を得た。

【0050】次に、この顔料15gをキノリン100mL中にて攪拌下、1時間環流加熱する。冷却後濾別し、これをさらに新しいキノリン100mLを用いて同様の環流加熱を行う。最後にエタノールにて充分洗浄した後、50°Cにて10時間、100°Cにて10時間真空乾燥し、赤紫結晶の顔料14gを得た。さらに、この顔料7.5gを前述した図2の昇華装置にて精製し、蒸着用

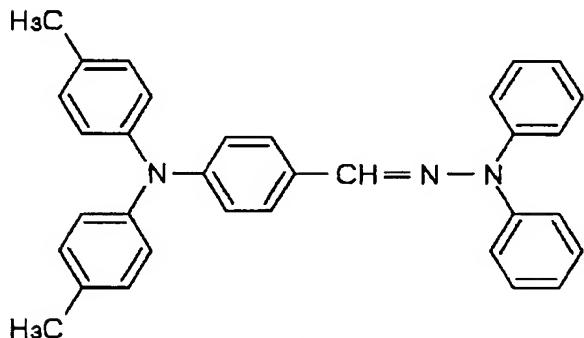
オキソチタニウムフタロシアニン顔料6gを得た。

【0051】積層型電子写真用感光体の製造  
外径30mm、内径28.5mm、長さ301.5mmのアルミニウム（アルミニウム-マグネシウム-シリコン系合金）切削管を、脱脂用洗剤（花王株式会社製クリンスルーレ LC870）およびイオン交換水にて洗浄し、図3の蒸着装置に装着する。5×10-3Paの減圧下、前述の蒸着用顔料を用いてアルミニウム管上に0.15μmのオキソチタニウムフタロシアニン蒸着膜を形成した。

【0052】次に、密閉容器中を酢酸エチル蒸気で満たし、前記蒸着膜のついたアルミニウム管を30分間放置し、結晶変換処理を施す。引き続き、下記化学式（化18）の電荷輸送質1重量部、（化9）の添加剤（住友化学工業株式会社製 Sumilizer GA-80）0.01重量部、ポリカーボネート（出光興産株式会社製 タフゼットP-300）1重量部、テトラヒドロフラン5重量部からなる塗料を用い、図4の浸漬塗工装置にて乾燥後膜厚が20μmになるように電荷輸送層を設け、感光体を完成させた。乾燥は、100℃で60分間行った。

【0053】

【化18】



【0054】積層型電子写真用感光体の特性評価

このようにして得られた感光体の静電特性を、感光体ドラム測定システム（ジェンテック株式会社製 CYNT H1A55）にて評価した。

【0055】評価は、コロナ電流およびグリッド電圧を調整し、感光体を暗所で負帯電した時の初期帯電電位V0(V)を500V以上になるようにし、暗減衰2秒後

の表面電位をV2(V)、暗減衰2秒後の電荷保持率をDDR2(%)として測定し、統いて780nm、0.7μJ/cm2・sのエネルギーの単色光を5秒間照射して、この時表面電位が1/2V2になる露光量を光感度E1/2(μJ/cm2)とし、露光5秒後の表面電位を残留電位Vr(V)として測定することによって行った。また、帯電-露光の繰り返し3000回転実施後の上記電子写真特性も合わせて測定した。この結果を表1に示す。また、それぞれの化合物の大気化紫外線光電子分光装置（理研計器株式会社製 表面分析装置AC-1）による測定結果、添加剤についてはその融点も合わせて表1に示す。また、実施例1で用いた電荷輸送物質（化18）の仕事関数は5.3eVであった。

【0056】（実施例2）実施例1の添加剤（化9）の代わりに、（化10）の添加剤（住友化学工業株式会社製 Sumilizer MDP-S）を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0057】（実施例3）実施例1の添加剤（化9）の代わりに、（化11）の添加剤（住友化学工業株式会社製 Sumilizer GM）を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0058】（実施例4）実施例1の添加剤（化9）の代わりに、（化13）の添加剤（住友化学工業株式会社製 Sumisorb 200）を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

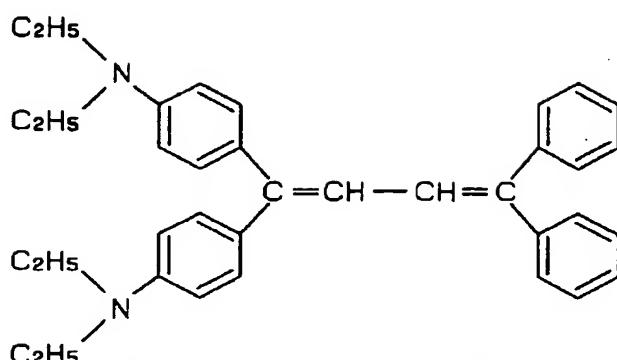
【0059】（実施例5）実施例1の添加剤（化9）の代わりに、（化17）の添加剤（住友化学工業株式会社製 Sumisorb 400）を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0060】（実施例6）実施例1の電荷輸送物質（化18）の代わりに、（化19）を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。また、実施例1で用いた電荷輸送物質（化19）の仕事関数は5.2eVであった。

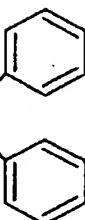
【0061】

【化19】

15

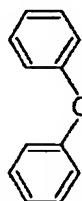


16



【0062】(実施例7) 実施例4の電荷輸送物質(化18)の代わりに、(化19)を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

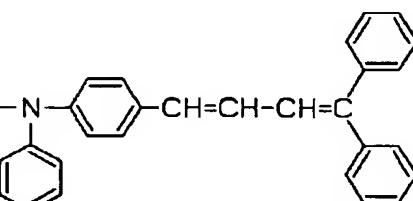
【0063】(実施例8) 実施例1の電荷輸送物質(化18)の代わりに、(化20)を用いた以外は、実施例



1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。また、実施例1で用いた電荷輸送物質(化20)の仕事関数は5.3eVであった。

【0064】

【化20】



【0065】(実施例9) 実施例4の電荷輸送物質(化18)の代わりに、(化20)を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0066】(実施例10) 実施例1の塗料を3ヶ月間放置し、その塗料を用いて実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0067】(比較例1) 実施例1の添加剤(化9)を添加しない以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0068】(比較例2) 実施例1の添加剤(化9)の代わりに、アミン系添加剤(住友化学工業株式会社製

Antigene P)を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0069】(比較例3) 実施例1の添加剤(化9)の代わりに、2,6-ジ-tert-チル-4-メチルフェノール(住友化学工業株式会社製 Sumilizer BHT)を用いた以外は、実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0070】(比較例4) 比較例3の塗料を3ヶ月間放置し、その塗料を用いて実施例1と同様に感光体を作成し、同様の特性評価を行った。この結果を表1に示す。

【0071】

【表1】

	静電特性(初期)					静電特性(3000回繰り返し後)					材料特性			備考
	V <sub>max</sub> (V)	V <sub>0</sub> (V)	V <sub>R</sub> (V)	E <sub>1/2</sub> ( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> )	D.D. (%)	V <sub>max</sub> (V)	V <sub>0</sub> (V)	V <sub>R</sub> (V)	E <sub>1/2</sub> ( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> )	D.D. (%)	仕事関数(eV)	融点(℃)		
	CTM	添加剤	添加剤											
実施例1	-558	-548	-8	0.12	98.2	-552	-538	-8	0.12	97.5	5.3	4.8	110	
実施例2	-550	-533	-12	0.12	98.9	-545	-523	-15	0.12	98.0	5.3	4.4	128	
実施例3	-552	-532	-15	0.13	98.4	-545	-525	-18	0.13	98.0	6.3	4.3	128	
実施例4	-560	-548	-8	0.12	97.9	-555	-540	-10	0.12	97.3	5.3	4.7	127	
実施例5	-555	-545	-10	0.12	98.2	-562	-538	-8	0.12	97.5	5.3	4.8	192	
実施例6	-525	-483	-10	0.16	92.0	-512	-463	-10	0.15	90.4	5.1	4.8	110	
実施例7	-530	-488	-8	0.16	92.1	-523	-478	-10	0.15	91.0	5.1	4.7	127	
実施例8	-557	-543	-10	0.10	97.5	-550	-532	-10	0.10	98.7	5.2	4.8	110	
実施例9	-554	-537	-12	0.10	96.9	-552	-530	-10	0.10	98.0	5.2	4.7	127	
実施例10 (実1の3ヶ月放置)	-560	-548	-10	0.12	97.9	-550	-535	-10	0.12	97.3	5.3	4.8	110	
比較例1	-646	-602	-2	0.12	92.1	-605	-405	-12	0.13	80.2	5.3	無し	無し	繰り返し劣化有り
比較例2	-552	-514	-120	1.81	93.1	—	—	—	—	—	5.3	3.8	140	初期特性低下有り
比較例3	-580	-543	-5	0.12	97.0	-545	-515	-10	0.12	94.5	5.3	5.0	69	繰り返し劣化 多少有り
比較例4 (比3の3ヶ月放置)	-520	-470	-10	0.13	90.4	-502	-420	-18	0.15	83.7	5.3	5.0	69	初期特性低下有り 繰り返し劣化有り

【0072】表1に示す結果から明らかなように、本発明の実施例の積層型電子写真用感光体では、特定の添加剤を添加することにより良好な電子写真特性を示す。

### 【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の積層型電子写真用感光体によれば、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を積層してなる積層型電子写真用感光体において、電荷発生層にオキソチタニウムフタロシアニンを用い、さらに、電荷発生層上に、特定の電荷輸送物質、特定の添加剤、バインダ樹脂からなる電荷輸送層を、テトラヒドロフランを主溶剤とする塗料にて形成することによって、非塩素系溶剤であるテトラヒドロフランを用いて優れた特性を有する積層型電子写真用感光体を得ることができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態にかかる積層型電子写真用感光体の構成を模式的に示した断面図

【図2】本発明の実施例で使用した昇華精製装置の構成を示した概略図

【図3】本発明の実施例で使用した蒸着装置の構成を示した概略図

【図4】本発明の実施例で使用した浸漬塗工装置の構成を示した概略図

### 【符号の説明】

10 積層型電子写真用感光体

11 導電性支持体

12 電荷発生層

### 13 電荷輸送層

20 電荷発生物質(オキソチタニウムフタロシアニン)

### 21 電気炉

22 ガラス試験管

23 石英ポート

24 ガラス採取管

25 ゴム栓

26 三方コック

30 30 耐圧ゴム管

27 トランプおよびジュワー瓶

29 真空ポンプ

30 電荷発生物質(昇華済みオキソチタニウムフタロシアニン)

31 蒸着装置チャンバー

32 アルミニウム管(導電性支持体)

33 蒸着源

34 排気口

40 40 電荷輸送層用塗料

41 浸漬塗工装置

42 ポット部

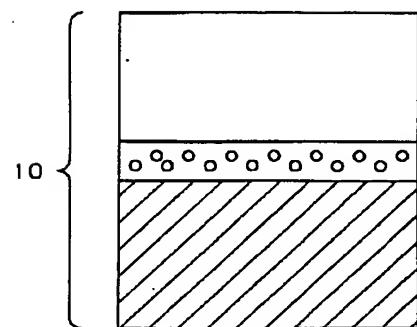
43 アルミニウム管(電荷発生層が形成された導電性支持体)

44 支持体把持装置を備えた可動部

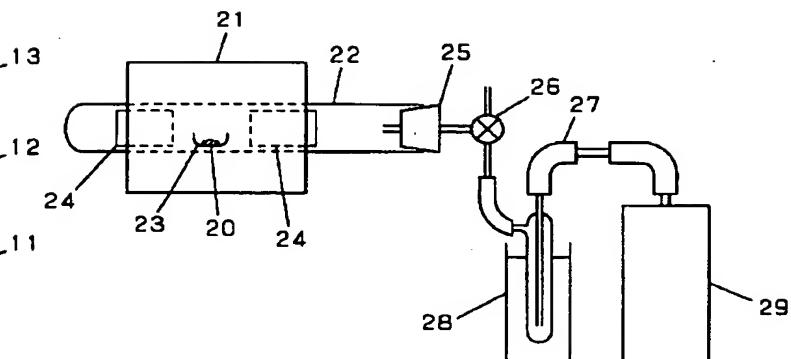
45 循環用ポンプ

46 フィルタユニット

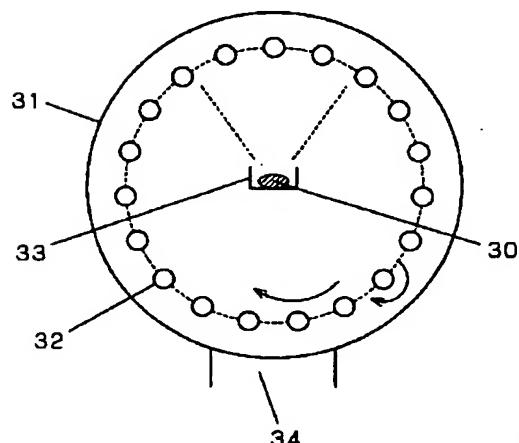
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

